

## 도공파지 재활용 공정의 White Pitch 저감기술 개발(III)

류정용, 신은주, 송봉근

한국화학연구원 산업바이오화학연구센터

### 1. 서 론

지난 해 우리나라의 전체 종이판지 생산량은 10,549,406 ton이며 이 중 17%에 달하는 1,795,173 ton의 아트지 (coated paper)가 생산되었다. 아트지의 생산량은 매년 꾸준히 증가해 왔는데, 펄프자원이 부족한 우리나라의 경우 인쇄용지 산업의 국제 경쟁력을 유지하는 측면에서 펄프섬유를 무기안료로 무게 대비 30 - 40% 이상 대체하는 아트지의 생산기술을 더욱 개선하고 그 생산비율을 보다 늘리는 것이 바람직하다 하겠다. 즉, 저부가가치의 단순한 백상지의 경우 목재자원이 풍부한 펄프 생산국이 우리나라의 경우보다 생산원단위 측면에서 유리할 것이나, 무기안료가 코팅된 아트지의 경우는 상대적으로 펄프의 함량이 낮고 우리나라에 풍부한 탄산칼슘 등의 무기안료로서 섬유를 대체할 수 있기에 우리도 충분히 경쟁력을 가질 수 있다고 판단된다. 따라서 향후 우리나라의 천연펄프를 원료로 한 인쇄용지 산업은 아트지와 같은 무기안료를 코팅한 고부가가치 제품 위주로 재편될 것이라고 예측된다.

천연펄프를 주원료로 하는 인쇄용지의 생산 공정은 폐지를 원료로 삼는 재활용 종이의 경우보다 깨끗한 특징이 있으니 이것은 폐지에 포함되어 공정으로 유입되는 각종 이물질들이 기본적으로 천연펄프에 없기 때문이다. 그러나 인쇄용지의 생산 공정 또한 오염으로 인한 생산성 및 품질 저하의 문제점이 대두되고 있는데 이것은 주로 파지 특히 dry end broke 중에서도 coated broke라 불리는 도공파지로 인한 것이다.

제지공정에서 발생하는 파지는 크게 wet end broke와 dry end broke로 나뉘는데 주로 trimming이나 clipping 과정 중에 발생되며 이 밖에 종이 롤의 외피를 벗겨내는 경우 및 지중 교체 중에 발생하는 것 등을 예로 들 수 있다. 이러한 파지의 양은 일반적으로 헤드박스 지료의 5 - 10%에 달하는데 만약에 이보다 많은 15% 이상의 파지가 원료에 혼입되는 공정이 있다면 이것은 초지기의 운전효율이 불량하며 잦은 지절로 많은 파지가 발생한다는 것을 의미한다. 지절이 일어날 때마다 파지는 발생되며 이렇게 발생된 파지는 다시 원료로 사용되기 때문에 실제로 몇몇 공장의 경우 파지의 배합 비율이 헤드박스 지료의

30% 이상인 조건으로 운전되는 경우가 흔하다.

지질의 원인으로 여러 가지 인자를 들 수 있으나 최근 초지공정이 고속화되면서 deposit 혹은 white pitch라 불리는 점착성 이물질로 인해 지질이 발생하는 경우가 늘고 있다. 과거보다 용수의 사용량이 줄어들어 따라 초지 공정에 오염물이 축적되는 만큼 white pitch의 발생이 조장되는데 이로 인해 발생하는 지질은 특히 coated broke가 재활용될 때 더욱 심각하다. 현재 도공파지는 펄프섬유 이외에 코팅용 점착제 등을 포함하고 있기에 전술한 white pitch를 유발하는 주요인으로 지목받고 있다. Coated broke가 wet end로 유입될 때에는 먼저 펄프섬유 이외에 무기 안료가 혼입됨에 따라 보류도에 변동이 발생하는 문제가 있으며, 상대적으로 소수성인 코팅용 합성 점착제가 기타 pitch 유발 물질과 함께 보류되지 못하고 단기 순환하는 공정수에 잔존하다가 덩어리지며 달라붙는 white pitch를 유발한다. 이러한 white pitch는 다시 지질 및 불량품을 초래하여 파지를 만들고 파지, 특히 coated broke는 white pitch를 조장하는 악순환이 이어진다.

우리나라의 경우 대표적인 코팅용 합성 점착제는 SB latex로서 파지의 헤리 시 무기 안료 표면에 소수성 필름을 이루고 있다가 소포제나 wood pitch, 가수분해된 사이즈제 및 재생펄프의 점착성 이물질 등을 만났을 때 white pitch를 형성하는 특징이 있다. 코팅용 무기안료의 표면은 원래 친수성이나 SB latex film의 표면은 소수성이기에 coated broke로부터 비롯된 무기안료의 표면은 원래 상태보다 상대적으로 소수성이며 다른 소수성 이물질을 만날 때마다 응집되려는 특성을 보인다. 이렇게 형성된 white pitch는 초지기 운전효율을 저해하는 지질을 조장함에 따라 coated paper 생산의 가장 큰 걸림돌이 되고 있다. 게다가 각종 합성 첨가제의 사용량이 증가하고 있는 최근의 코팅 처리기술의 발전 상황을 고려해 보면 전술한 white pitch의 형성 및 이로 인한 지질이 추후 더욱 심각한 문제점으로 대두될 것이라 염려된다.

White pitch로 인하여 제품의 품질이 저하되는 만큼 생산 업체는 제품을 저가로 판매함에 따라 경제적인 손실을 입을 뿐만 아니라, 파지로 처리해야 하는 물량이 늘어나는 만큼 헤리, 정선에 많은 시간 및 에너지와 원료의 손실을 감수하여야만 한다. 아울러 White pitch로 인한 오염이 심각한 초조용구의 세척을 위해 추가비용이 소요되고 초조용구의 가용시간이 단축되는 문제점이 있을 뿐만 아니라, 각종 측정기기의 오염이 조장되며 pitch를 제어하기 위한 첨가제 투입 비용이 추가로 요구되는 등의 경제적 손실이 발생한다.

본 연구에서는 기본적으로 현재 국내에서 사용되는 다양한 품질의 SB latex 별 물성에 따라 white pitch의 형성이 어떻게 좌우되는지 등에 대한 탐색을 실시하고, 보다 체계적으로 latex의 Tg, Gel content, Charge 및 Particle Size에 따른 white pitch의 형

성 및 특성을 파악하며, 앞서 언급한 coated broke의 해리, 정선 조건별, fixing agent의 분자량 및 charge density 별 영향을 분석하여 white pitch 발생을 억제하는 측면에서 SB latex의 최적 설계조건을 탐색하고자 하였다. 이를 위해 white pitch의 실험실적 분석, 평가 및 제어기술 개발을 도모함과 동시에 제안기술의 효율적인 현장적용을 목표로 국내 제지사의 설비를 활용한 평가, 검증 단계를 거치는 등 새로운 latex 설계기술의 원활한 적용을 꾀함으로써 white pitch를 제어하는 새로운 처리기술을 개발, 확립하는데 그 목적이 있다.

## 2. Latex 물성에 따른 PDA 분석결과

본 연구팀이 전술한 바와 같이 pitch potential에 영향하는 다양한 인자에 대하여 살펴본 결과, 그 측정 방법을 표준화하게 되었으며 라텍스 이외의 영향인자를 이해하게 되었다. PDT 측정시의 오차를 줄이기 위하여 도공지의 해리를 중성이 아닌 pH 9의 buffer solution 투입액에서 실시하였는데 이것은 도공파지를 해리하는 현장의 pulper 조건을 재현한 것이다. Coating액의 조제시 첨가되는 알칼리로 인해 도공지를 해리한 경우 지료의 pH는 8 - 9 사이에 결정되는데 각각의 도공지 펄핑 pH가 달라지는 경우 라텍스 펄프의 표면 물리화학적 성질이 서로 달라지는 오차가 발생할 수 있기에 펄퍼의 pH를 완충액으로 고정하는 방법을 택하였다. 펄핑농도는 2%로 고정하였으며 45 ℃의 온도로 TAPPI standard 해리기로 10만회 해리시켰다. 이 때 도공지는 쉽게 해리되도록 1 cm × 1 cm의 균일한 크기로 찢어서 투입하였다. 이를 기반으로 pitch potential에 보다 직접적인 영향을 미치는 라텍스의 물성에 대하여 조사하고자 하였으며 라텍스의 주요 물성 3가지, 유리전이온도, 입도, Gel 함량을 달리한 다양한 라텍스를 참여기업으로부터 제공받아 분석하였다.

먼저 도공지를 만들기 위해 다양한 라텍스 접착제들을 사용하여 다음의 조건으로 코팅액을 조성하였다. 먼저 100 part의 pigment로 Clay (#1 Kaolin, 30 parts)와 GCC-Ground Calcium Carbonate(95, 70 parts)를 배합하고 이에 0.1 part의 dispersant로서 poly carboxyl acid(Aron T-40)를 넣어 분산시켰다. 이때 0.1 part의 NaOH를 첨가하여 pH를 11이 되도록 조정하였고 전술한 라텍스 접착제를 13 part 투입하였다. 점도조절제로서 0.35 part의 CMC를 첨가하고 0.5 part의 insolubiliser와 0.5 part의 lubricant (calcium stearate)를 투입하였다. 48.89 part의 청수로 solid content를 64.5%로 조정하였으며 이때 코팅액의 점도는 1300 - 1400 cps이었다. 평량 76.6g/m<sup>2</sup>, 두께

103.7 $\mu$ m, 투기도가 13 sec/100cc로서 표면 roughness가 361.9m $\ell$ /min인 인 도공원지에 전술한 도공액을 편면에 16g/m<sup>2</sup>만큼 도포하고 105 $^{\circ}$ C의 송풍건조기에서 건조시켰다.

상기한 과정으로 준비된 도공지를 TAPPI standard 헤리기에서 농도 1%로 15분간 헤리한 다음, 이 지료를 사용하여 white pitch의 양을 평가하였다.

Pitch deposit testing system의 표준 사용법은 다음과 같다. Pitch deposit testing system은 가압탱크 (air saturation tank)와 반응기 (pitch deposit tester, PDT)의 두 부분으로 나누어져 있다. PDT의 사용 방법을 살펴보면 다음과 같다. 먼저 가압 탱크에 청수를 넣은 후, 압축공기를 도입하여 강제로 공기를 용해시킨다. 반응기에 플라스틱 필름을 붙인 검정 아크릴판을 넣고, 가압탱크의 공기로 포화된 물을 넣어 미세 공기 방울을 반응기에 도입시켜 플라스틱 필름 표면에 공기방울을 고르게 부착시킨다. 실험할 지료를 반응기에 투입시키고, 공기방울이 부착된 플라스틱 필름에 점착성 이물질이 흡착시킨 후, 화상분석기를 사용하여 흡착판에 붙은 백색 점착성 이물질의 면적을 측정하는 방법으로 지료 내 백색 점착성 이물질의 발생 가능성을 평가하게 된다. 이 때 플라스틱 필름에 공기 방울을 부착시켜 점착성 이물질의 흡착을 유도하는 이유는 필름 자체의 소수성보다 공기의 소수성이 강하고 실제 공정의 백색 점착성 이물질이 지료 내의 공기 방울을 매개로하여 응집되는 특성이 있기 때문이다. 실제로 탈기제 투입이 중단된 제지 종정의 백색 점착성 이물질 발생이 더욱 조장되었다는 보고가 있다. 자세한 실험방법은 다음과 같다.

- ① 3 L 크기의 가압 탱크에 2.5 L의 청수를 넣고 압력 0.35 MPa의 압축공기를 도입하여 탱크에 담긴 물에 강제로 공기를 용해시킨다. 연결밸브를 닫고 배출밸브를 열어 가압탱크 내의 압력을 제거한 후, 다시 배출밸브를 닫고 연결밸브를 여는 용해작업을 3-4회 반복하여 탱크 안의 물에 충분한 공기가 용해되도록 한다.
- ② PDT에 차단판 (구멍이 뚫린 큰 검정색 아크릴판으로서 지료의 균일한 흐름을 유도하기 위한 circular baffle임)을 밀어 넣는다. 물 2.7 L를 PDT에 붓고, 펌프를 순환시키며 온도 조절기를 이용하여 순환하는 물의 온도가 45 $^{\circ}$ C가 되도록 조정한다. 이 때, 펌프의 순환유량은 약 15.6 L/min가 되게 한다.
- ③ 세로 100 mm, 가로 96.5 mm인 검정색 아크릴 흡착판에 테이프로 가려진 부분을 제외한 플라스틱 필름의 면적이 5.5  $\times$  5.5 cm<sup>2</sup>이 되도록 플라스틱 필름을 테이프로 붙여 고정시킨다. 흡착판 위 플라스틱 필름 표면을 중성세제를 사용하여 흠이 생기지 않도록 부드럽게 닦아 낸다. PDT내 물의 온도가 일정해지면

준비한 흡착판을 넣는다.

- ④ 가압 공기로 과포화된 물 150 mL를 10초 동안 PDT에 투입한 후 2분 동안 순환시킨다. 이 과정을 통해 미세한 기포가 흡착판 표면에 균일하게 부착된다.
- ⑤ 2분 후 펌프를 끄고 3분간 정치시킨다. 흡착판에 붙지 않고 잔류하는 기포가 표면으로 다 떠올랐는지 확인하고, 아울러 흡착판 표면에 기포가 고르게 붙었는지 확인한다.
- ⑥ 순환펌프를 다시 켜고 전건중량 8 g의 지료를 PDT에 넣는다. 전체 양은 3000 mL이며, 전체 지료 농도는 0.27%가 된다.
- ⑦ 15분간 PDT를 돌린 후, 온도 조절기와 순환펌프를 끄고 PDT 위쪽 연결 호스를 빼서 지료를 배출시킨다. 지료를 배출시키고 나면 흡착판에 붙어 있던 기포가 제일 먼저 파괴되고, 흡착판 위에 친수성 물질과 기포, 백색 점착성 이물질 등이 남게 된다.
- ⑧ 흡착판을 꺼내고 2분 동안 세워서 방치한 다음, 물에 살짝 행군다. 수세하면 친수성 물질들은 플라스틱 필름에서 떨어져 나가고, 백색 점착성 이물질 입자들은 점착성을 가지므로 흡착 필름에 부착되고 남게 된다.
- ⑨ 행군 흡착판에서 플라스틱 필름을 떼어내고 말린 다음, image analyzer 프로그램을 이용해서 화상분석을 하여 백색 점착성 이물질이 붙은 면적 (pitch deposit area)를 측정하고 %로 나타내었다.

Table 1에는 다양한 라텍스를 사용하여 제조한 각각의 도공지를 해리하고 PDA를 구하기 위해 실험하는 과정 중 측정된 pH 결과를 나타내었다. 필핑 시와 PDT운전 시 완충액을 각각 사용하고 PDT 운전까지의 시간을 1시간으로 일정하게 조정된 결과 각 단계의 pH가 latex 별로 큰 차이 없이 유사함을 확인할 수 있다. 이것은 본 PDT 실험에 pH변이로 인한 오차는 발생하지 않았다는 점을 나타낸다.

Table 2에서 1차 PDT 실험결과와 그 평균, 표준편차를 볼 수 있다. 각 라텍스 별 PDA 값이 2.64에서 23.08까지 다양하게 얻어졌으나 반복 실험간 표준편차가 크지 않음을 확인할 수 있다.

각 라텍스별 물성과 PDA 측정치는 Table 6과 Fig. 92에 나타난 바와 같다. Fig. 1 - 3에 각각 Gel 함량별, 입도별, 유리전이온도별 PDA의 변화를 분석한 결과 Gel Content가 85%이상, Particle Size가 140 nm이하, Tg가 10℃ 이하일 때에 PDA가 급격히 증가함을 확인하였다.

Table 1. Pitch potential 측정을 위한 각 과정의 pH

sample	해리 후 pH	희석수 pH	투입전 지료 pH	운전 중 pH
1	8.89	6.96	8.55	7.18
	8.87	6.98	8.62	7.21
2	8.98	7.0	8.73	7.24
	8.99	7.02	8.75	7.23
3	8.9	6.99	8.74	7.21
	8.68	7.0	8.56	7.22
4	9.02	7.1	8.85	7.25
	8.94	7.1	8.76	7.2
5	8.97	7.0	8.74	7.16
	8.96	6.94	8.73	7.16
6	9.01	7.02	8.83	7.15
	8.9	7.04	8.8	7.16
7	8.94	6.95	8.7	7.16
	8.91	6.95	8.69	7.16
8	9.0	7.01	8.81	7.19
	8.75	7.03	8.76	7.21
9	8.92	7.0	8.77	7.34
	8.85	7.0	8.65	7.29
10	8.92	6.98	8.78	7.32
	8.82	7.01	8.84	7.3
11	8.98	6.98	8.76	7.13
	8.7	7.01	8.54	7.21
12	8.97	7.03	8.79	7.22
	8.8	7.2	8.68	7.15

Table 2. 1차 PDT 실험결과

sample	1호기-1	1호기-2	2호기-1	2호기-2	AVERAGE	STDEV
1	4.79	4.64	5.08	4.95	4.87	0.19
2	5.12	5.43	5.87	6.67	5.77	0.67
3	3.31	3.65	4.08	4.43	3.87	0.49
4	4.79	4.14	5.68	5.7	5.08	0.76
5	3.67	3.3	3.49	2.81	3.32	0.37
6	2.66	2.78	2.64	3.09	2.79	0.21
7	4.76	4.24	3.88	5.81	4.67	0.84
8	5.11	6.3	5.66	6.04	5.78	0.52
9	4.6	3.8	5.86	5.26	4.88	0.88
10	3.76	3.86	5.02	4.3	4.24	0.57
11	6.87	6.26	6.86	7.18	6.79	0.38
12	12.41	10.69	13.13	10.61	11.71	1.26

Table 3. 라텍스별 입도, 유리전이온도, Gel 함량과 1차 PDA 측정치

	Particle Size (nm)	Tg(°C)	Gel Contet(%)	PDA (%)
1	165	24	81.9	4.87
2	155	14	81	5.77
3	160	20	75	3.87
4	180	0	75	5.08
5	190	0	78	3.32
6	160	0	75	2.79
7	135	0	83	4.67
8	130	0	82	5.78
9	160	0	82	4.88
10	170	0	83	4.24
11	105	15	82.5	6.79
12	115	0	85	11.71
13	120	10	85	15.41
14	130	10	85	20.87
15	170	23	50	5.67
16	200	0	35	4.8

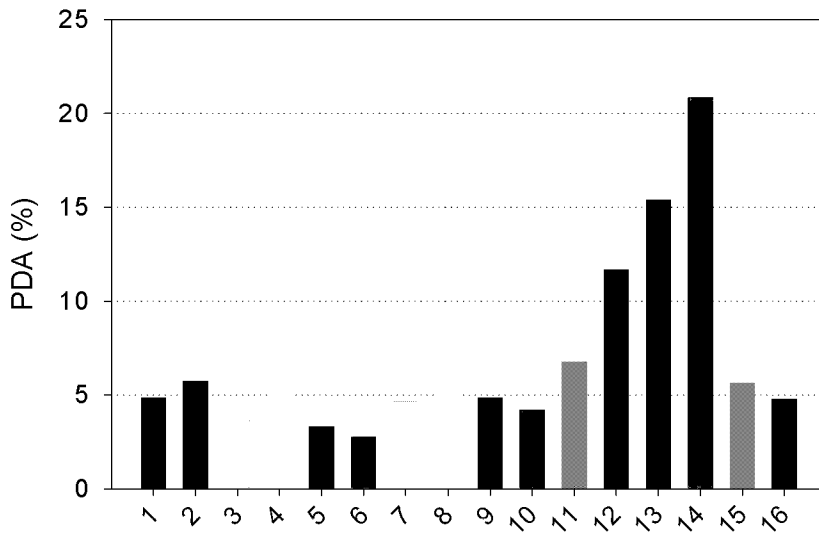


Fig. 1. 1차 PDT 결과.

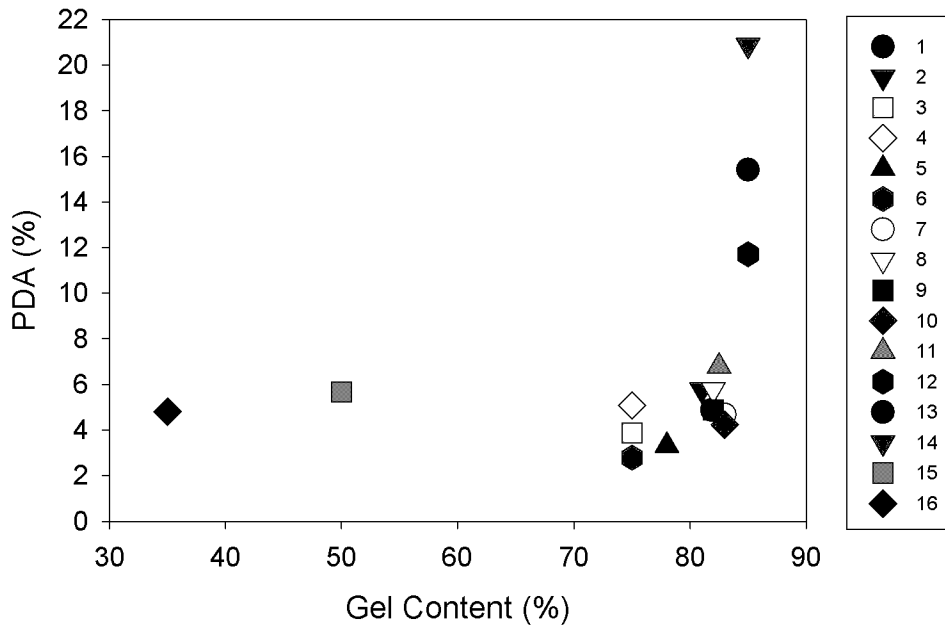


Fig. 2. Gel Content Vs. PDA.



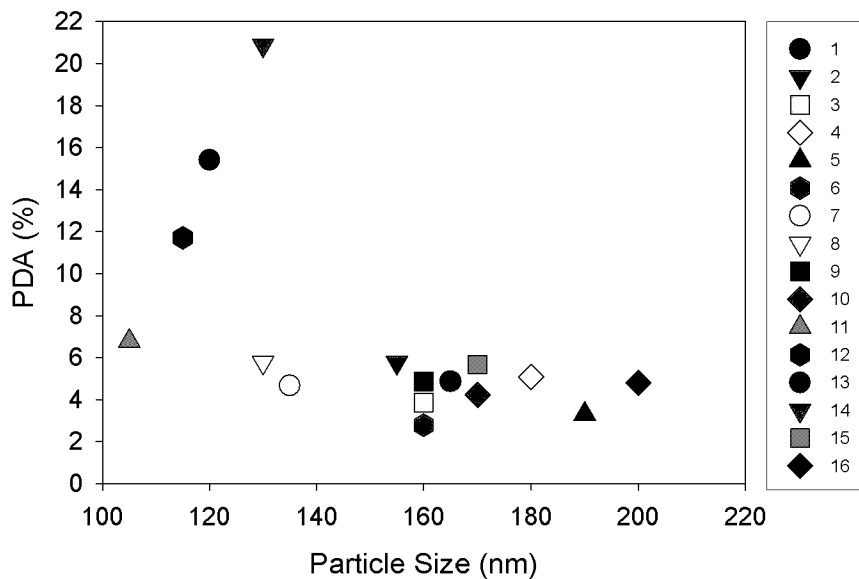


Fig. 3. Particle size Vs. PDA.

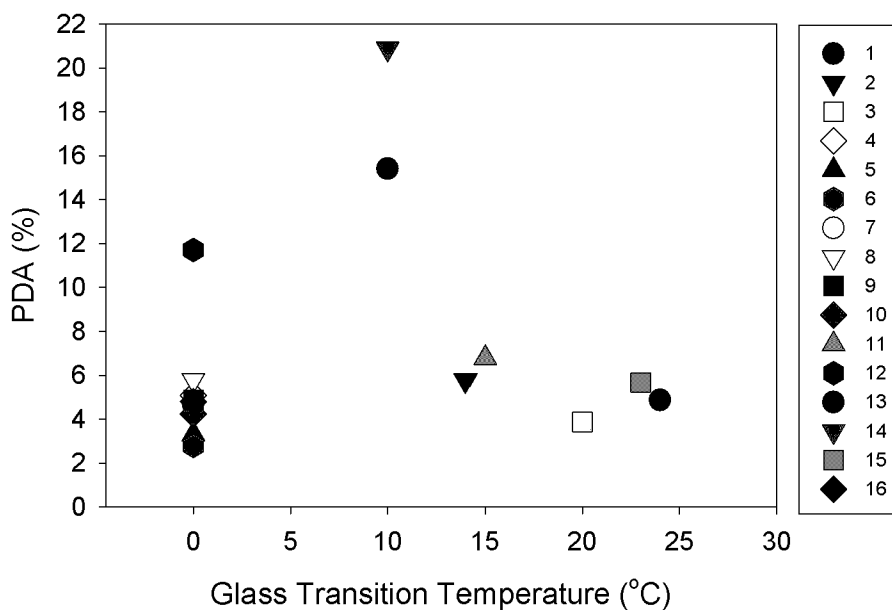


Fig. 4. Tg Vs. PDA.

1차 실험의 결과를 확인하는 취지에서 반복실험을 실시하였으며 그 결과를 Table 4 과 Fig. 5에 나타내어 1, 2차 PDA 결과를 비교하였다. 이로부터 확인할 수 있듯이 1, 2차 결과는 유사한 경향을 나타내었으며 실험의 유의성을 확인할 수 있었다.

Table 4. PDT 반복 실험 결과

	1호기		2호기		평균	표준편차	1차실험
1	5.43	5.39	6.04	5.64	5.63	0.30	4.87
2	11.12	9.29	10.88	10.02	10.33	0.84	5.77
3	8.86	9.53		9.9	9.43	0.53	3.87
4	3.53	5.15	4.65	5.87	4.80	0.98	5.08
5	5.82	5.03	6.42	6.74	6.00	0.75	3.32
6	8.04		7.02	6.42	7.16	0.82	2.79
7	10.76	13.04	12.77	14.12	12.67	1.40	4.67
8	10.22	14.26	12.69	11.26	12.11	1.76	5.78
9	5.35	5.69	5.07	6.68	5.70	0.70	4.88
10	9.77	8.33	8.52	8.71	8.83	0.64	4.24
11	8.95	6.58	8.22	8.71	8.12	1.07	6.79
12	21.77	25.66	22.89	25.89	24.05	2.04	11.71
13	14.31	12.88	16.93	13.56	14.42	1.77	15.41
14	16.84	18.94	19.31	18.09	18.30	1.10	20.87
15	5.29	6.74	6.41	6.79	6.31	0.70	5.67
16	8.11	9.76		7.68	8.52	1.10	4.8

Table 5. 2차 PDA 결과

	Particle Size (nm)	Tg(°C)	Gel Content(%)	PDA(%)
1	165	24	81.9	5.63
2	155	14	81	10.33
3	160	20	75	9.43
4	180	0	75	4.80
5	190	0	78	6.00
6	160	0	75	7.16
7	135	0	83	12.67
8	130	0	82	12.11
9	160	0	82	5.70
10	170	0	83	8.83
11	105	15	82.5	8.12
12	115	0	85	24.05
13	120	10	85	14.42
14	130	10	85	18.30
15	170	23	50	6.31
16	200	0	35	8.52

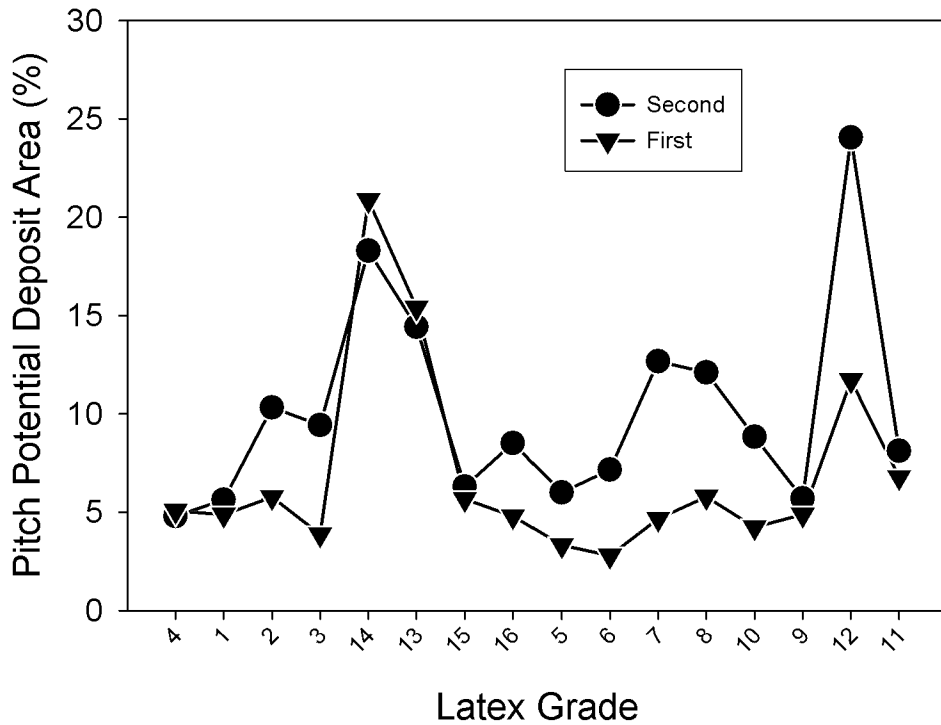


Fig. 5. 1, 2차 PDA 비교.

Fig. 6 - 10에 나타난 바와 같이 라텍스의 입도, 유리전이온도, gel 함량별 PDA의 변이를 분석한 결과 gel content는 PDA에 큰 영향을 미치지 않으며, particle size가 작을수록, Tg가 낮을수록 PDA가 증가함을 확인하였다.

Butadiene (Tg -85°C)비율이 높을수록 Tg는 저하되며 라텍스 필름은 소수성을 나타내기에 Tg가 낮을수록 PDA가 증가하는 것으로 이해된다. Pitch를 절감시키는 SB latex 설계기준은 butadiene 비율을 낮추는 것이다. 이때 스티렌의 유리 전이온도가 105°C이므로 latex의 Tg는 증가될 것이며 접착력의 감소가 불가피하다. 따라서 pitch potential을 제어하기 위해 Tg를 높이는 처리는 실현가능성이 낮다.

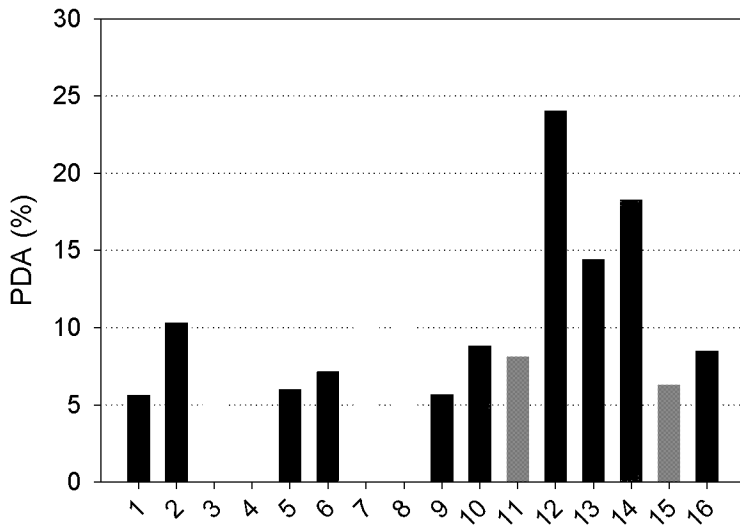


Fig. 6. 2차 PDT 결과.

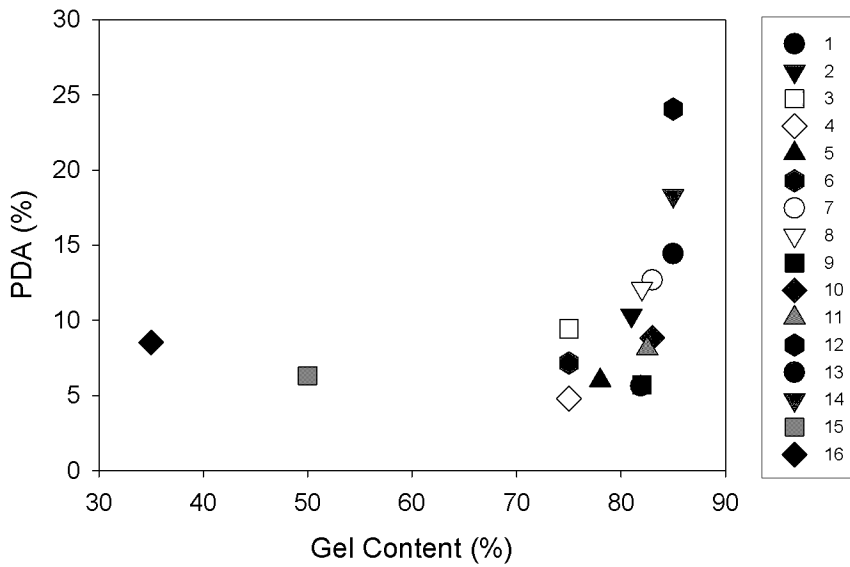


Fig. 7. 2차 gel content Vs. PDA.

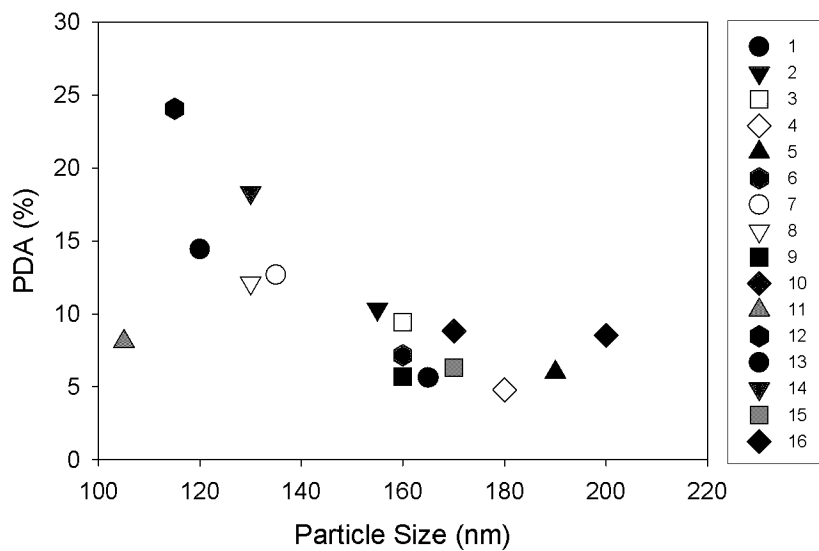


Fig. 8. 2차 particle size Vs. PDA.

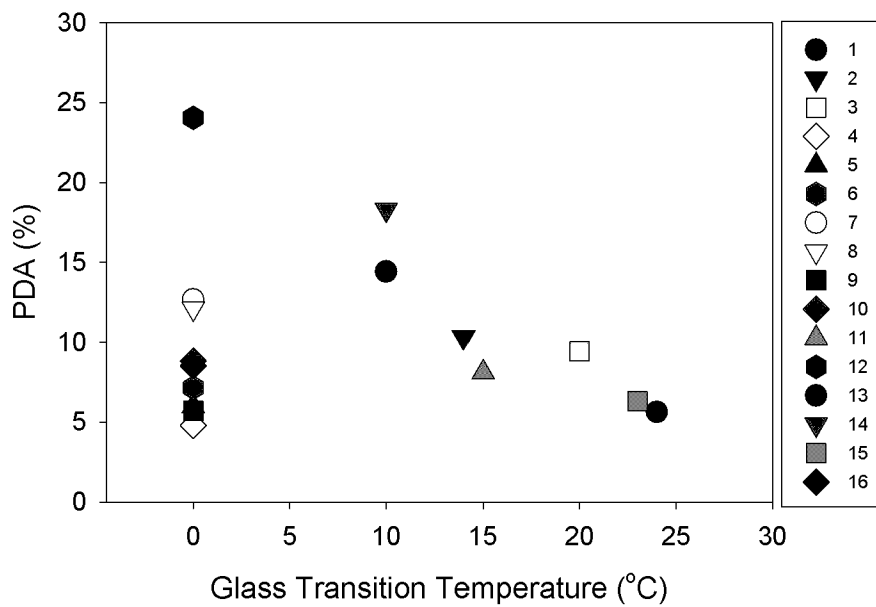


Fig. 9. 2차 Tg Vs. PDA.

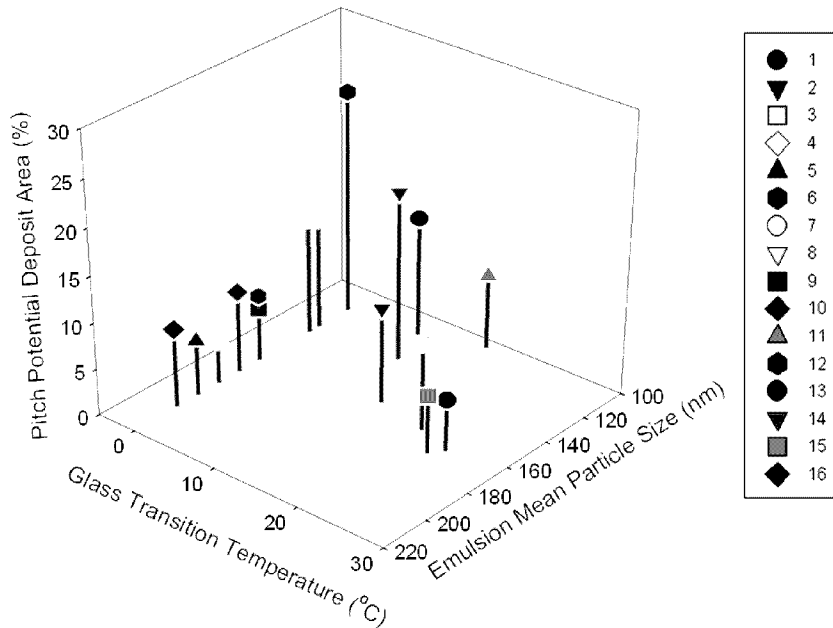


Fig. 10. Particle Size, Tg Vs. PDA

### 3. 결론

Particle size가 작을수록 라텍스 필름은 얇아지고 넓어지는 만큼 fragmented coating flake의 표면을 보다 많이 덮을 수 있기에 강한 소수성을 나타낼 수 있다고 추측할 수 있으나 입도에 상관없이 pH가 증가하는 경우 PDA가 급속히 저하되는 것으로 비추어 단순한 표면 coverage 문제는 아니라고 판단된다. 전술한 결과로 볼 때 pitch를 절감시키는 SB latex 설계기준은 입경을 키우는 것이다. Particle size의 경우 120 nm를 정점으로 커지거나 작아짐에 따라 접착강도가 저하되기에 이를 감안하여 180 nm 이상으로 입경을 증가시키되 문제가 되는 접착력은 Tg를 낮추어 보전할 수 있다고 여겨진다. 기본적으로 라텍스 입장의 크기를 작게 만들고자 하는 이유는 접착력을 향상시키며 도공액의 고전단 점도를 낮추기 위해서이다. 그러나 white pitch의 제어를 위해서는 입경을 크게하면서 부족한 접착력은 Tg를 낮추고, 높아진 고전단 점도는 별도의 점도 조절제를 활용하여 조절하는 방안이 추천될 수 있다.